### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-012818

(43) Date of publication of application: 15.01.2002

(51)Int.CI.

CO9D163/00 CO8G 59/14 CO8G 59/42 CO8G 59/50 CO8G 59/62 CO9D163/02 CO9D183/00

(21)Application number: 2000-192891

(71)Applicant: ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

27.06.2000

(72)Inventor: FUJII YUJI

AIDA HIDEKI TONO TETSUJI

#### (54) COATING COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition capable of forming cured film excellent in abrasion resistance, adhesiveness, heat resistance, etc.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) an alkoxy group- containing silane-modified epoxy resin obtained by carrying out dealcoholization reaction of (1) a bisphenol type epoxy resin with (2) an alkoxysilane partial condensation product, (B) a bisphenol type epoxy resin and (C) a curing agent for epoxy resins.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

31.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

07.11.2003

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3539486 [Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision 2003-23352

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

02.12.2003

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Unexamined Japanese Patent Publication No. 2002-12818

Relevance: The following description is disclosed in the columns [0016], [0026], [0027] and [0034].

5

10

15

20

[0016] The alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A) used for the present invention is generated by dealcoholization between the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2). The rate of the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2) is not limited as far as the alkoxy group remains in the generated alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A). Preferably, the weight ratio of the silica-reduced weight of the alkoxysilane partial condensate (2) to the weight of bisphenol-type epoxy resin (1) ranges from 0.01 to 3. Additionally, with respect to the rate of the bisphenol-type epoxy resin (1) and the alkoxysilane partial condensate (2), the equivalent ratio of the hydroxyl group of the bisphenol-type epoxy resin (1) to the alkoxy group of the alkoxysilane partial condensate (2) preferably ranges from 1/30 to 1/3.

[0026] With respect to the coating composition in the present invention, the filler (E) is an optional component. However, the filler (E) is compounded for improving the abrasion-resistance and rust prevention of the coating composition. The type of the filler (E) is not limited. Generally, the filler (E) may be a coloring pigment,

such as titanium white, yellow oxide and carbon black, an extender pigment, such as silica, talc and precipitated barium, and an anti-corrosive pigment, such as zinc white and aluminum phosphate series.

5 [0027] The coating composition of the present invention is prepared by compounding the above various components consisting of the essential components and the optional components. The essential components consist of the alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A), bisphenol-type epoxy resin (B) and the curing agent (C) for epoxy resin. The optional components consist of the solvent (D) and/or the filler (E).

### [0034]

15

20

[Effect of the invention] The coating composition of the present invention has high hardness, high abrasion-resistance, high adhesion and high heat resistance and it is especially appropriate for an inorganic base member and non-ferrous metal base member. The coating composition of the present invention is, for example, appropriate for various types of usages, such as a one-component type or two components type primer, a sealing agent and an adhesive. Especially, the coating composition is preferably used for a primer for an inorganic base member, a printing mold for an inorganic base member, one component curing type coating having latency in room temperature and a two component curing type coating for an inorganic base member.

8

Þ 噩 特別公裝(A)

(11)特許田慶公園毎号

特開2002-12818

(43)公開日 平成14年1月15日(2002.1.15) (P2002-12818A)

	(22) 田里田		(21)出職番号		89/82	59/50	59/42	C08G 59/14		(51) Int.CL'	
	平成12年6月27日(2000.6,27)		特数2000-192891(P2000-192891)	等金额求 有						裁別記今	
(4) 知明者 康并 卷二 大阪市城東区今4		党川化学工業株式会社	(71)出版人 000168414	有 請求項の数19 OL (金8頁)		59/50	59/42	C08G 59/14	C09D 163/00	PI	
慶开 64 大阪市城東区今福南3丁目4番33号党川化	大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号	40年		全 8 頁) 最終頁に続く				4 J 0 3 8	4J036	(\$2\$).4-E2-4	1 (1000)

E [発明の名称] コーティング組成権

(72)発明者

東野 哲二

学工業株式会社研究所内

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化

学工業株式会社研究所内

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化

(72)発明者

合田 秀樹

学工業株式会社研究所内

## (57) **THE C**

を形成できるコーティング組成物を提供する。 【課題】 耐摩擦性、密菪性、耐熱性等に優れた硬化膜

するコーティング組成物を用いる。 よびエポキシ樹脂用硬化剤(C)からなることを特徴と ツ樹脂(A)、ピスフェノール型エポキツ樹脂(B)お 反応させて得られるアルコキシ基合有シラン変性エポキ よびアルコキシシラン部分組合物(2)を説アルコール 【解決手段】 ピスフェノール型エポキシ樹脂(1)お

【特許請求の範囲】

よびエポキシ樹脂用硬化剤(C)からなることを特徴と シ樹脂(A)、ピスフェノール型エポキシ樹脂(B)お 反応させて得られるアルコキシ基合有シラン変性エポキ よびアルコキシシラン部分縮合物(2)を脱アルコール 【荫求項1】 ピスフェノール型エポキシ樹脂(1)お

(E) を含有してなる請求項1記載のコーティング組成 【簡求項2】 溶剤 (D) および/またはフィラー

置である欝水項1または2記載のコーティング組成物 来するエポキシ基1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤 板のコーティング組成物。 ルA型エポキシ樹脂である臍求項 1 ~ 3 のいずれかに記 エポキシ当量180~1500g/egのピスフェノー り、かつアルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂 50~500重量部、フィラーが0~500重量部であ **重量部に対してピスフェノール型エポキシ樹脂(B)が** 基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化残分100 【請求項4】 ピスフェノール型エボキシ樹脂(1)が (C) 中の活性水素を有する官能基が0.5~1.2当 (A) およびピスフェノール型エポキシ樹脂 (B) に由 【荫求項3】 前記構成成分の配合割合が、アルコキシ

示す。)で表される化合物の部分縮合物である請求項: 持っていてもよい低級アルキル甚、アリール基または不 ~4のいずれかに記載のコーティング組成物。 もよい。また、R2は水葉原子または低級アルキル基を **包和脂肪族残甚を示し、それぞれ同一でも異なっていて** は1の整数を示す。 R Nは、炭素原子に直結した官能基を -般式:R1pSi(OR2)4-p(式中、pは0また 【請求項5】 アルコキシシラン部分組合物 (2) が

【荫水項6】 アルコキシシラン部分縮合物(2)が

Ħ -OMe

鼠(重型片)で0.01~3の範囲である請求項1~6 カ換算重盘/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の1 脂(A)が、アルコキシシラソ铝分類合物(2)のシリ 部分縮合物である請求項5記載のコーティング組成物 数は1~7である) で表されるテトラメトキシシランの 【荫求項7】 アルコキシ基合有シラン変性エポキシ格 (式中、Meはメチル基を示し、nの平均繰り返し単位

のいずれかに記載のコーティング組成物。

コキシシラン部分縮合物(2)のアルコキシ基の当費 フェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量/アル アルコキシシラン部分結合物(2)の使用割合が、ピス 7のいずれかに記載のコーティング組成物。 (当西兄) で1/30~1/3の範囲である暗水頃1~ 【請求項8】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)と

脂(A)が実質的に無水条件で反応してなるものである ールA型エポキシ樹脂である鯖水項1~9記載のコーテ がエポキシ当母180~2200g/egのピスフェノ 請求項1~8のいずれかに記載のコーティング組成物。 インダ循成物。 【暗求項10】 ビスフェノール型エポキシ樹脂 (B) 【請求項9】 アルコキシ基含有シラン変性エポキシ格

くとも1種である蔚水項1~12記載のコーティング組 求項1~10のいずれかに記載のコーティング組成物。 化剤からなる群より選択される少なくとも 1 種である鯖 1 1のいずれかに記載のコーティング組成物。 【請求項13】 被蟄基材が無機基材から選ばれる少な 【簡求項12】 溶剤 (D) が水以外である簡求項1~ /一ル樹脂系、ポリアミン系およびポリカルポン酸系硬 エポキシ樹脂用硬化剤(C)が、フェ

ガラスのいずれかである請求項13記載のコーティング 【請求項14】 無機基材がコンクリート、モルタル、

のコーティング組成物。 【請求項15】 無機基材が金属である請求項13記載

請求項15記載のコーティング組成物。 板、錦メッキ鋼板、マグネシウム合金のいずれかである 【前求項16】 金属がアルミニウム、亜鉛メッキ鋼

~16のいずれかに記載のコーティング組成物。 【荫求項18】 焼付け型または常温潜在性の1液硬化 [開水項17] 無機基材用プライマーである請求項

型コーティング用組成物である請求項 1 7 記載のコーテ **ムソガ始成物。** 

るள求項17記載のコーティング組成物 【発明の詳細な説明】 【請求項19】 2被硬化型コーティング用組成物であ

シウム合金などの各種無機基材に対するコーティング 剤、プライマー、シーリング剤などとして好適である。 モルタル、セメントや、アルミ、亜鉛メッキ板、マグオ 対するコーティング材として利用できる。特にガラス、 に関する。本発明のコーティング組成物は、各種基材に [0002] 【発明の属する技術分野】本発明はコーティング組成物

ビスフェノール型エボキシ樹脂は、この樹脂中のエポキ またはβーメチルエピクロルヒドリンとから製造される 【従来の技術】ピスフェノール類とエピクロルヒドリン 3

特開2002-12818

ジ基および水酸基の反応性に起因して耐水性、密強性、 配薬品性等が優れており、各種コーディング剤として汎 用されている。また、エボキシ機脂は一般に硬化剤と組 か合わせたエボキシ機脂は成物やその硬化物の形態で、 コーディング剤、整料、シーラーなど幅近い分野で食用 されてきた。しかしながら、近年、使用環境の高度化や 複雑化に伴い、高度の性能が要求されるようになってお り、特に関熱性や基材密替性の向上が望まれている。

【0003】エボキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させる方法としては、たとえば、エボキシ樹脂および硬化剤からなる粗成物に、ガラス繊維、ガラス粒子、マイカ等のフィラーを超合する方法がある。しかし、この方法では、十分な耐熱性は得られず、またエボキシ樹脂硬化物の透明性が失われ易く、更にはフィラーと樹脂との界面の接触性が劣ったり、硬化物の弾性率等の機械的特性も不十分となる。

【0004】本発明は、耐摩抜性、密着性、耐熱性等に優れたコーティング組成物、特に無機素材や非鉄金属に対して好適なコーティング組成物に関する。本発明のコーティング組成物は、1液または2液型プライマー整料、シーリング剤、接着剤等の値々の用途に好適である。

### [0005

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐摩療性、 密類性、関熱性等に優れた硬化膜を形成できるコーディ ング組成物を提供することを目的とする。 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決すべく、鋭意検討を狙ねた結果、特定のエポキシ樹脂を特定の無機材料で変性してなる有機無機ハイブリッド材料を必須構成成分とする樹脂組成物を用いることにより、前配目的に合致したコーディング組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、ピスフェノール型エポキシ樹脂(1) およびアルコキシシラン部分総合物(2) を脱アルコール反応させて得られるアルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)、ピスフェノール型エポキシ樹脂(B) およびエポキシ樹脂用硬化剤(C)からなることを特徴とするコーティング組成物に関す

## [8000]

(発明の実施の形態)本発明で用いるアルコキシ基含有シラン質性工ポキシ樹脂(A)は、上記の通り、ピスフェノール型工ポキシ樹脂(1)とアルコキシシラン部分齢合物(2)から構成される。当数ピスフェノール型工ポキシ樹脂(1)は、ピスフェノール製とエピクロルヒドリンまたはβーメチルエピクロルヒドリン等のパロエポキシドとの反応により得られるものである。ピスフェノール数としては、フェノールまたは2、6ージハロフェノールを、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ア

セトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等のアルデヒド数もしくはケトン数との反応物の他、ジヒドロキシフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものがあげられる。

【0009】また、ピスフェノール型エボキシ接胎
【1)は、アルコキシシラン部分総合物(2)と既アルコール反応しうる水酸基を有するものである。当鉄水酸基は、ピスフェノール型エボキシ接脂(1)を構成するすべての分子に含有されている必要はなく、ピスフェノール型エボキシ接脂(1)の構造はよい、ピスフェノール型エボキシ接脂(1)の構造によい。ピスフェノール型エボキシ接脂(1)の構造により異なるため、用途に応じて適当なエボキシ当位にはエボキシ当位が180以上1500g/eq以下、より好ましくは230以上1000g/eq以下であるものが好適である。これらピスフェノール型エボキシ接脂が、最もり用され低価格であり好ましい。

【0010】また、アルコキシ合有シラン変性エポキシ 樹脂(A)を構成するアルコキシシラン部分縮合物(2)としては、一般的にソルーゲル法に用いられているアルコキシシランを部分的に加水分解、縮合したオリゴマーを使用できる。たとえば、一般式:R1pSi

(〇尺2) 4-p (式中、pは0または1の整数を示す。 RHは、炭素原子に直結した官能基を持っていてもよい 底段アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基を 示し、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、R 2 は水業原子または広級アルキル基を示す。)で改される化合物の部分縮合物等を例示できる。上記官能基としては、例えば、ビニル基、メルカプト基、エボキシ基グリンドキシ基等を挙げることができる。また、低級アリンドキシ基等を挙げることができる。また、低級アリンドキシ基等を挙げることができる。また、低級アリンドキシ基等を挙げることができる。また、低級アリールキル基とは、夏素数6以下の直鎖または分歧鎖のアルキル基を示す。なお、pが2~4である場合は、3次元架積が起こらなくなるため、最終的に得られるコーティング組成物に所望の高耐熱性を付与し得なくなり好ましくない。

トキシッラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシッラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシッラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリストキシシラン、フェニルトリストキシシラン、フェニルトリストキシシラン、4 - エボキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、4 - エボキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン。4 - エボキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランのの出分額合物のおりない。これらの中でもテトラメトキシシラン、メケントリメトキシシランの中の部分額合物をおけましい。なお、アルコキシシラン部分額合物であるが、トリアルコキシシラン部分額合物でも使用できるが、トリアルコキシシラン部分額合物でも使用できるが、トリアルコキシシラン部分額合物でもで、アルコキシシラン部分割合物を使用できるがない。フルコキシシラン部分割合物である。フルコキシシラン部分割合物である。フルコキシシラン部分割合物を使用できるが、トラアルコキシシラン製の部分額合物と供用できるのが存ましい。

(0012) アルコキシシラン部分縮合物(2)は、上記物質の中から1種または2種以上を適宜選択すればよいが、1分子当たりの5.0平均個数は2~100であることが好ましい。5.0平均個数は2~100であることが好ましい。5.0平均個数は2未換であると、ピスフェノール型エボキシ検頭(1)との展アルコール反応の際、副生アルコキシン教の団が増えるため好ましくない。また100を超えると、ピスフェノール型エボキシ検別は7ルコキシンを超えると、ピスフェノール型エボキシ検別は7ルコキシンを指えると、ピスフェノール型エボキシ検別なアルコキシを持ち、目的とするアルコキシ基合有シラン変性エボキシ検別(A)が得られにくい。市販品などの入手容易性を考慮すれば、1分子当りの5.0平均個数は3~20程度のものとされる。

[0013] 特に、一般式: [0014]

MeO Si OMe
OMe
OMe
OMe

[0015] (式中、Meはメチル基を示し、nの平均線の返し単位数は1~7である)で扱されるテトラメトキッシランの部分縮合物が好ましい。また、当該部分組合物の数平均分子費は260~1200程度が好ましい。当該部分組合物は、駅メタノール反応において、駅はメタノールとともに米外流出し得る有事なテトラメトキッシランがほとんど存在せず、反応操作や安全衛生のよいよいでは、

(DIXIDIAN) 本発明で用いるアルコキシ基含有シラン要 住工ポキシ樹脂(A)は、前記ピスフェノール型エポキシ樹脂(1)と、アルコキシシラン部分縮合物(2)と

レトリエトキシ の親アルコール反応により得られる。ピスフェノール型、キャシラン、 エボキシ樹脂(1)とアルコキシシラン部分縮合物 (2)の使用割合は、得られるアルコキシ基合有シラシップ・アントリメト たうな割合であれば特に制限されないが、アルコキシエが現存する・リメトキシシ ような割合であれば特に制限されないが、アルコキシンテン部分縮合物が、シン部分縮合物(2)のジリカ族質重量/ピスフェノール型が好きしい。 3の範囲であるのが好ましい。また、ピスフェノール型が好がましい。 (2)の使用割合としては、ビスフェノール型エボキシをいりアルコ (2)の使用割合としては、ピスフェノール型エボキシとしては、前 (2)の使用割合としては、ピスフェノール型エボキシを、トリアルコ 数指(1)の水敷基の当面/アルコキシシラン部分縮合物、 対策 (2)のアルコキシ基の当面(当量比)で1/30~1/3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。 (1)3の範囲であるのが好ましい。

【0018】また、上記の脱アルコール反応に隠しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、エポキシ環を開棄しないものを使用することができる。数触様としては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルリウム、マクネシウム、カルシウム、バリアム、ストロンチウム、亜鉛、アルニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、臨・・・マガンのような金属・これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、アルコキンド等があげられる。これらの中でも、特に有機瘤、有機酸塩が労ましく、具体的には、ジブチル@ジラウレート、オクチル酸の等である。

[0019]また、上記反応は溶剤中でも、無溶剤でも行うこともできる。溶剤としては、ピスフェノール型エボキシ密脂 (1) およびアルコキシシラン部分縮合物(2)を溶解し、且つこれらに対し非活性である有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、MIBK、シクロへは、例えば、メチルエラルケトン系、酢酸エチル、酢酸サリン、インホロン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸プチル等のエステル系、トルエン、キンレン等の芳香族系、セロソルプアセテート、メチルセロソルプアセテート、ジメチルジグリコール等のセロソルプ系などの非プロトン性極性溶媒が例示できる。

[0020] こうして得られたアルコキシ基合有シラン 変性エポキシ樹脂(A)は、ピスフェノール型エポキシ 樹脂(1)中の水酸基がシラン変性されてなるエポキシ 樹脂を主成分とするが、当飯アルコキシ基合有シラン変

9

性エポキシ機能(A)中には未反応のピスフェノール型 エポキシ機能(1)や未反応のアルコキシシラン部分機 台物(2)が含有されていてもよい。

【0021】アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、その分子中にアルコキシシラン部分総合物(2)に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、焙剤の蒸発や加熱処理により、又は水分(超気)との反応により、相互に結合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサン結合の高次網目構造)を有するものである。従って、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中に含まれるアルコキシ基は、用いたアルコキシシラン部分総合物(2)のアルコキシル基の60モル%以上を保持しているのが好ましい。

個面(B)としては、前記ピスフェノール型工ポキシ機面(B)としては、前記ピスフェノール型工ポキシ機面(T)、オルソタレソールノボラック型工ポキシ機面、「1)、オルソタレソールノボラック型工ポキシ機面、フェノールノボラック型工ポキシ機面にフェノールンボラック型工ポキシ機面にフタル機などの多塩活機質および工化クロロにドリンを反応させて得られるグリシジルエステル型工ポキシ機面にジアミン型エポキン機面にオンを反応させて得られるグリシジルアミン型エポキン機面においるが表があげられる。上記のピスフェノール型工ポキシ機面(B)のうちで、ピスフェノールA型エポキシ機面が呼ましく、更に呼ましくは当該エポキシ場面が「ましく、更に呼ましくは当該エポキシ場面が「ましく、又に呼ましくは当該エポキシ当面が「180~22008/cqのものである。

リアミドアミン(ポリアミド樹脂)、ケチミン化合物、 .ヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、4, 4′ージ 3′ージエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニル アミノジフェニルメタン、4,4′-ジアミノ-3, フェノール樹脂系硬化剤、ボリアミン系硬化剤、ボリカ は、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されている デトラヒドロ熊木フタル樹、ヘキサクロルエンドメチレ ルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレン ては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチ スルフォン母があげられ、ポリカルボン徴系硬化剤とし ニレンジアミン、1、3ーピス(アミノメチル)シゥロ **インホロンジアミン、m-キシレンジアミン、m-フェ** ン、テトラエチレンベンタミン、ジシアンジアミド、ボ としてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミ **ーピニルフェノール停があげられ、ポリアミン系硬化剤** ポラック樹脂、ピスフェノールノボラック樹脂、ボリ p には、フェノール樹脂系硬化剤としては、フェノールノ ルポン酸系硬化剤等を特に制限なく使用できる。 具体的 メチレンテトラヒドロ熊水フタル酸があげられる。 ンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルー3,6-エンド 【0023】また、エボキシ樹脂用硬化樹(C)として

【0024】上記エポキシ樹脂用硬化剤(C)は、エポキシ環と反応して開環硬化させるだけではなく、シラン変性エポキシ樹脂(A)中のアルコキシシリル部位やアルコキシ基が互いにシロキサン総合する反応に対する触媒ともなる。上記のエポキシ樹脂用硬化剤(C)の中でも、ポリアミン系硬化剤が、アルコキシシリル部位やアルコキン基の硬化樹類として最適である。当数エポキシ樹脂用硬化剤(C)の内で、酸無水物、ポリアミドおよびチデミンからなる群より選択される少なくとも1個を用いた場合には、比較的扱いボットライフを持つコーティング組成物が得られるため、1液硬化型コーティング組入して有用である。一方、エポキシ樹脂用硬化剤に、エボロー・方、エボキシ樹脂用硬形に、

(C)として、ポリアミンおよびフェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である場合には、得られるコーティング組成物は2液硬化型コーティング剤として使用できる。

(66年2年) 本発明のコーティング組成物では、上記のような各種構成成分、すなわち必須構成成分であるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、ピスフェノール型エポキシ樹脂(B) およびエポキシ樹脂用硬化剤(C)、ならびに任意構成成分である溶剤(D) および人またはフィラー(E)を配合して調製される。

【0028】これら構成成分の配合割合は、特に限定はされないが、次の割合であるのが好ましい。ピスフェノール型エポキシ樹脂(B)の使用量は、アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化残分100度量部に対して、50~500重量部である。ここで、アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化残分は次のようにして求められる。すなわち、アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)と当量のトリエチレ

ンテトラミンを混合し、当該混合液をアルミカップ (50mm符) に約1 gを秤り取り (計量の)、これを100で1時間、続いて200でで1時間を焼、硬化させて再計量(計量の)し、下式から算出する。硬化現分=(計量の-トリエチレンテトラミンの重截)/計量の×

【0029】アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)とピスフェノールA型エポキシ樹脂(B)との極合割合が前配の範囲内である限り、コーティング組成物の用途に応じて適宜に関整できるが、コーティング組成物から得られる硬化物中のシリカ核算重量が3~30回型%になるよう両者を配合するのが更に好ましい。ここでシリカ核算重量とは、コーディング組成物中に含まれるアルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)に用いたアルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)に用いたアルコキシシラン部分縮合物(2)をソルーゲル展化反応せしめて得られるシリカの重量をいう。

【0030】アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂用硬化剤(C)の配合割合は、アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)およびピスフェノール型エポキシ樹脂(B)に由来するエポキシ甚1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤(C)中の活性水梁を有する官能基が0.5~1.2当量の範囲であるのが好ましい。

【0031】また、フィラー(E)の使用型は、アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化現分100重量部に対して、0~500重量部である。

使用するのが好ましい。 の有機ホスフィン類;テトラフェニルホスホニウム・テ チルイミダゾール、2ーフェニルイミダゾール、2ーフ ーピシクロ [5、4、0] ウンデセンー7、トリエチレ キシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進するための硬化仮 樹脂の100嵐量部に対し、0.1~5重量部の割合で ン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロ ィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなど ン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフ ミダゾールなどのイミダゾール類;トリブチルホスフィ エニルー4ーメチルイミダソール、2ーヘプタデシルイ アミノメチル)フェノールなどの三級アミン類;2-メ アミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチル ンジアミン、ペンジルジメチルアミン、トリエタノール 進剤を含有することができる。例えば、1、8 ージアサ ノール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホロ トラフェニルボワート、2ーエチルー4ーメチルイミタ /塩などをあげることができる。硬化促進剤はエポキシ 【0032】また、前記エポキシ樹脂組成物には、エポ

【0033】本発明のコーティング組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、充填剤、離型剤、表面処理剤、離燃剤、粘度調節剤、可型剤、抗菌剤、防御剤、レベリング剤、消泡剤、溶色剤、安定剤、カップリング剤等を配合してもよい。上記のようにしてカップリング剤等を配合してもよい。上記のようにして

得られる本発明のコーティング組成物は、高硬度であり、鉛築硬度として下~6 H程度である。また粘度は用 弦や作業性に応じて適宜決定できるが、通常は25℃でのB型粘度として100~1000mPa・s程度とするのがよい。

## CANADA PARTIES

【発明の効果】本発明のコーディング組成物は、高硬度であり、耐摩機性、密着性、耐熱性等に優れるものであり、特に無機基材や非鉄金鳳基材に対して好適である。 本発明のコーディング組成物は、例えば、1 被または2 液型プライマー、シーリング剤、接着剤等の種々の用途に好適である。特に無機基材用プライマー、無機基材用の焼付け型または常温潜在性の1液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディング、無機基材用2液硬化型コーディングに費用できる。

【0036】製造例1(アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造)

提件機、冷却管、温度計、窒菜吹き込み栓を備えた反成

はエポキシ基1モル当りの**胺熔液のg数を示す(以下**同 1600である。ここで当該樹脂溶液のエポキシ当畳と は40.8%であり、また敷樹脂溶液のエポキシ当畳は ルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分 が約50%減少していることを確認できた。 得られたア 3 p p m付近)が100%保持されていること、及びエ 溶液) 刻定結果から、エポキシ糜のメチンピーク (3. キシシラン部分組合物(2)のメトキシ基の当畳)= 1 ェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当量/アルコ ボキツ街脂(1)の風觀)=0. 42であり、(ピスフ ルコキシシラン部分結合物(2)のシリカ換算重置/エ ン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の(ア 時間、脱メタノール反応させて、アルコキシ基含有シラ としてジプチル戯ジラウレート2gを加え、90℃で6 品名「メチルシリケート51」)521:3gと、触媒 トラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株)製、商 ルケトン1000gを加え、90℃で溶解した。 更にテ シ当鼠475g/eg)640gおよびメチルイソプチ 装置に、ピスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成 ポキシ樹脂中の水酸基のピーク (3.85 p p m付近) /7. 6である。本樹脂溶液の1H-NMR (CDC13 (株)製、商品名「エポトートYD-011」、 エポキ

【0.037】製造例2(アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造)

製造例1と同様の反応装置に、エポトートYD-011 を450gおよびメチルイソプチルケトン1100gを 加え、90℃で溶解した。更にメチルシリケート51 (1206、8g) およびジプチル盤ジラウレート2g

布し、130℃で20分間乾燥して試験板を作成した。

[0046]

分は50、3%であり、当該樹脂溶液のエポキシ当量は を加え、90℃で5時間、脱メタノール反応させた。その後、50℃まで冷却し、窒素吹き込み栓と分水器を取 2300g/eq~55. アルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残 コキシシラン部分縮合物(2)のシリカ換算風型/ビス 要性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の(アル pm付近)が消失していることが確認できた。得られた DC 1s溶液)類定結果から、エポキシ環のメチンピー 11) = 1/25である。本樹脂溶液の1H-NMR (C フェノール型エポキシ樹脂 (1) の重量) = 1.37、 間、系内に残存するメタノールとメチルイソプチルケト り去り、減圧ラインを繋いて、10kPaで約15分 7 (3.3 p p m付近) が100%保持されているこ (ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の水酸基の当畳 、及びエボキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85p アルコキシシラン部分縮合物(2)のメトキシ基の当 合計500gを減圧除去し、アルコキシ基合有シラン

**共中ツ報間の製造) 【0038】製造例3(アルコキシ基合有シラン変性エ** 

ていること、及びエボキシ樹脂中の水酸基のピーク の(アルコキシシラン部分結合物(2)のシリカ教算度 メチンピーク (3.3 ppm付近) が100%保持され 酸基の当極/アルコキシシラン部分縮合物(2)のメト 有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時 -NMR(CDC13溶液)測定結果から、エポキシ環の キシ基の当**畳/)**=1/20である。本樹脂溶液の1H 0.55、(アスフェノール樹エポキツ毎届(1)の水 西/ピスフェノール製エボキシ樹脂(1)の風楓)= 内に残存するメタノールを滅圧除去し、アルコキシ基含 り、減圧ラインを繋いて、10kPaで約15分間、系 シ当型185g/eg)600gを加え、90℃で溶解 間、脱メタノール反応させた。その後、50℃まで冷却 よびジプチルロジラウレート2gを加え、90℃で6時 した。 更にメチルシリケート 51(1072.7g)お 製造例2と同様の反応装置に、エポトートYD-011 し、50℃に冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去 (400g)と液状のピスフェノールA型エポキシ樹脂 (東都化成 (株) 製、商品名「YD-127」、エポキ

溶液の硬化残分は75.2%であり、当該樹脂溶液のエ た。得られたアルコキシ基合有シラン変性エポキシ樹脂 ポキシ当**覧**は500g/egである。 (3.85ppm付近)が消失していることが確認でき

エポトートVD-011をジメチルホルムアミドに溶象 【0039】 比較製造例1

独脂部族 とした。 し、不揮発分40%、エポキシ当四1200のエポキシ

## 【0040】比核製造图2

屋比2:3で混合したものをジメチルホルムアミドに溶 **エホトートYD-011とエホトートYD-127を**■

> 樹脂溶液とした。 解し、不揮毙分40%、エポキシ当四360のエポキシ

# 【0041】 比較製造図3

エポトートYD-011 (640g)、メチルイソプラ 21.3g) を配合し、不揮発分50%、エポキシ当量 ルケトンを640g、およびメチルシリケート51(5 1300のエポキシ樹脂-アルコキシシラン樹脂溶液と

## 【0042】 比較製造例4

2200のエポキツ樹脂-アルコキシッラン樹脂溶液と 06.8g)を配合し、不揮発分50%、エポキシ当量 ルケトン450g、およびメチルシリケート51(12 エポトートYD-011 (450g)、メチルイソプラ

**菜を有する官能甚(アミノ基)の当畳/アルコキシ基合** 脂(A)である各樹脂溶液の硬化残分/エポキシ樹脂 となる。また、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ権 有シラン変性エポキシ樹脂(A)およびエポキシ樹脂 硬化剤(C)の使用量は、当酸硬化剤(C)中の活性水 嬰ワニスを得た。なお、第1要におけるエポキシ樹脂用 ケトン)を第1表に示すような配合凸で混合して、各部 ッドマイドG-725」))、 密刺(メチルインプチル インブチルケトン溶液)、エポキシ樹脂用硬化剤(C) ポキシ樹脂 (商品名「YD-011」) の50%メチル シ樹脂(B)(東都化成(株)製ピスフェノールA型エ (A) (前記の各樹脂溶液)、ピスフェノール型エポキ 【0043】アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 [0044](B) 溶液の固形分=1/1の割合である。 (B) に由来するのエポキシ基の合計当量=0.9/1 (東都化成(株) 製アミノボリアミド樹脂(商品名「グ

(b4)	(b3)	(b2)	(14)	(a 3)	(a 2)	(a 1)		スの種類	複数ワニ	
天教室 4	比較例3	比較例2	比較例1	製造例3	製造例 2	製造例1	積類	(A)溶液の	資在24.	ブルコキシ基:
5 0	50	50	50	50	50	50	使用量	使用庫	おおお	含有シラン
50	50	40	40	7 5	50	40	の使用量	海 (6)	A型球形	*T 1-12CX.7
17.6	21.3	42.4	19.6	41.9	17.4	17.2	使用量	類 (C) の	脂用硬化	掛くも。まて
1 3.1	13.5	3.6	1.1	18.6	1 3.0	0.8		使用量	の対数	

妻中の数値の単位は、いずれも重乱部である。

IS R3202-85年数)、モルタル (JIS R5 という)。これらのコーティング組成物をガラス板(J また比較用のもの(比較例1~4)を順に組成物a~d 成物を調製した(得られたコーティング組成物は、本発 ラーとをペイントシェーカーで練合してコーティング組 明のもの(安施例 $1 \sim 3$ )を順に組成物 $A \sim$ Cといい、 製)上記の各調器ワニス(不揮発分50%)と下記フィ 【0045】(コーティング組成物および試験版の調

1050P) 上にそれぞれ版厚20μmとなるように独 201-92 中拠)、アルミ板(JIS H4000 A

(ローアイング組成を)

K-47イト(#82: 帝国化工(株) 数) 黄色酸化鉄(TAROXLL-XLO:チタン工業(株) 製) 各關整液(硬化残分 4 5 %溶液)

希索洛州(MIBK) 炭酸カルシウム(スーパーSSS:丸尾カルシウム(株) 製)

(2) 密着性

タルク(クラウンタルクSC:土屋カオリン工業(株) 製)

16喪 10喪 8 实

6 段

で皮膜性能を評価した。評価結果は第2表に示す。 【0047】上記で得られた試験板を用い、以下の方法

プ剥離試験を行ない、以下の基準で判定した。 JIS K-5400に準拠したゴバン目セロハンテー

JIS K-5400だ斜核した。 (1) 鉛筆硬度

O:100/100

後、密萄性を評価した。密着性の評価方法は前記(2) 上記で作成した各試験板を150℃で8時間放馏した (3) 類繁白

と同様である。 [0048]

比較例 4	比較的3	比較例 2	比較例1	実施例3	英旗例2	英越例1		
b 4	ь э	b 2	b 1	a 03	a 2	a 1	ワニス	強制制制
相成物 d	組成物で	租成物」	租成物。	組成物C	組成物B	担成物A	組成物	J-1179.
2 H	2Н	н	2 H	3Н	4 H	3 H		推进
000	000	000	Þ	000	-	000	000	密着性
	1 1	×	Δ×Ο		0	000	000	耐熱性
								_

 $\Delta$ : (94~70) /100 O:  $(99 \sim 95) / 100$  $(69 \sim 0) / 100$ 

て、〇はガラス板、〇はモルタル板、〇はアルミ板をい 【0049】表中、密潜性および耐熱性の項目におい

性に優れることが分かる。 り、かつ無機基材や非鉄金属基材に対する密菪性や耐熱 ーティング組成物を用いてなる硬化皮膜は、高硬度であ 【0050】第2表からも明らかなように、本発明のコ

V
-
П
٠,
`
~
λ
<i>^</i> -
- 1
.,,
\.
9
*
74
UF

C 0 9 D 163/02	(51) Int. Cl. 7
	数别記号

183/00

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA05 AD08 CC03 DB17

ΨI

C 0 9 D 163/02 183/00

4J038 DA062 DB062 DB391 DB411 HA096 HA176 JA05 JA07 DB461 DB462 GA01 GA02 FB07 FB14 JA01

テーマコード (参考)

NAI2 NAI4 PAI9 PB05 PB07 GA03 GA07 GA13 GA15 HA066 PC02 PC03 PC04 JC37 JC41 KA03 MA07 NAII IBO5 JB32 JB39 JC13 JC26 JA33 JA41 JA43 JA56 JA57